

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283013

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C01B 33/20
A01N 59/20

(21)Application number : 07-111088

(71)Applicant : MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 13.04.1995

(72)Inventor : KOMATSU YOSHINOBU
AKIBA YUZO

(54) AMORPHOUS COPPER SILICATE, ITS PRODUCTION AND APPLICATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain excellent copper ion slow releasing property by giving a prescribed molar ratio to CuO/SiO₂ in terms of oxide, specifying BET specific surface area, oil absorption and the quantity of copper ion to be eluted to an ammonia water.

CONSTITUTION: An aq. solution of a water soluble copper salt such as CuSO₄·5 H₂O is poured at 20-60°C under stirring into an aq. solution of an alkali silicate of Na₂SiO₃ or the like contg. 0.1-6wt.% (hereafter wt.%) of the concn. of solid matter so as to have pH6.8-7.5 when finishing the reaction. An amorphous copper silicate satisfying 0.5-2 the molar ratio of CuO/SiO₂ in terms of oxide, having 0.2-10µm particle diameter, about 0.1-0.8g/ml bulk density, 100-300m²/g of BET specific surface area, 50-130ml/100g oil absorption and satisfying that ≤1.5% of the total quantity of copper is eluted to the 1N of ammonia water as a copper ion is obtained by aging for 0.5-10hr after finishing the reaction, filtering the reaction product, washing it until the electric resistance of washings reaches ≥10000Ω.cm and drying the result at 100-150°C after washing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3519168

[Date of registration] 06.02.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283013

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/20			C 0 1 B 33/20	
A 0 1 N 59/20			A 0 1 N 59/20	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-111038	(71) 出願人	000193601 水淨化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月13日	(72) 発明者	小松 善伸 東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号 水淨化学工業株式会社内
		(72) 発明者	秋澤 祐三 東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号 水淨化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 非晶質ケイ酸銅、その製法及びその用途

(57) 【要約】

【目的】 抗菌剤及び防汚塗料に用いる銅イオンの徐放性非晶質ケイ酸銅とその製法を提供する。

【構成】 SiO_2 の固形分濃度が0.1乃至6重量%のアルカリケイ酸水溶液に、温度20乃至60℃下に反応終了pHが6.8乃至7.5に成るように銅塩の水溶液を注加して得られる非晶質ケイ酸銅は、 CuO/SiO_2 の酸化物基準のモル比が0.5乃至2で、BET比表面積が300 m^2/g 以下、吸油量が130 $\text{ml}/100\text{g}$ 以下で且つ1規定のアンモニア水によるCuイオンの溶出量が全Cu当たり1.5%以下から成る。

(2)

特開平8-283013

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物基準の CuO/SiO_2 で表わすモル組成が0.5乃至2の範囲にあって、BET比表面積が100乃至300 m^2/g で、吸油量が50乃至130 $\text{m}^3/100\text{g}$ であり且つ1規定のアンモニア水による銅イオンの溶出量が全Cu当たり1.5%以下である非晶質ケイ酸銅。

【請求項2】 上記ケイ酸銅の嵩密度が0.5乃至0.8 g/cm^3 で、25℃での5%水性懸濁液のpHが6乃至8.5である請求項1記載の非晶質ケイ酸銅。

【請求項3】 上記ケイ酸銅がpH6乃至8.5範囲の水性媒体での溶解度がCuイオンとして1ppm以下である請求項1記載の非晶質ケイ酸銅。

【請求項4】 SiO_2 の固形分濃度が0.1乃至6重量%のアルカリケイ酸水溶液に、銅塩の水溶液を、 CuO/SiO_2 モル組成が0.5乃至2の範囲となる量比で、温度20乃至60℃の条件下に且つ反応終了pHが6.8乃至7.5に成るように、攪拌下に注加し、得られる生成物をpH6.5乃至8.5の条件で水洗することを特徴とする非晶質ケイ酸銅の製造方法。

【請求項5】 上記銅塩が硝酸銅、硫酸銅、塩化銅及び酢酸銅の少なくとも何れか1種以上の水溶液である請求項4記載のケイ酸銅の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至3の何れかに記載の非晶質ケイ酸銅を含有して成る抗菌剤。

【請求項7】 請求項1乃至3の何れかに記載の非晶質ケイ酸銅を含有して成る防汚塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非晶質ケイ酸銅、その製法及びその用途に関するもので、より詳細には銅イオンの徐放性に優れた非晶質ケイ酸銅及びその製法に関する。本発明は、特に抗菌剤及び防汚塗料として有用な非晶質ケイ酸銅及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】銅ケイ酸塩物としては、天然に産出する数種のもの（Shattuckite, Plancheite, Dioptase, Chrysocolla）が知られているが、河村等の論文（鉱物学雑誌第12巻第6号403～414頁、1976年5月）には、硫酸銅、シリカゲル及び炭酸銅を原料とし、350℃で2000 kg/cm^3 の水熱合成でプランヘイト（ $\text{Cu}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を合成したことが報告されている。

【0003】銅イオンが抗菌性を有することから、銅を含有するケイ酸塩を抗菌剤や防汚塗料に用いることについても多くの提案があり、例えば特開平3-193707号公報には、層状ケイ酸塩に含有されるイオン交換可能な金属の少なくとも一部を、銅イオンと有機配位子との配位化合物で置換してなる抗菌性ケイ酸塩が記載され

2

ている。

【0004】また、特開平3-252308号公報には、シリカゲルの表面に、銅等の抗菌性金属イオンを含むアルミノケイ酸塩の皮膜を設けた抗菌性組成物が開示されている。

【0005】更に、特開平4-182312号公報には、ZSM-5類似構造を有し且つ結晶内に所望量の銅及びアルカリ土類金属が高度に分散した結晶性銅ケイ酸塩が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のケイ酸銅の合成では、1000 kg/cm^3 以上の高い圧力を必要とすると共に、合成に数日を必要とするため、工業的製造には未だ難点がある。また、層状ケイ酸塩鉱物にイオン交換で銅イオンを導入する方法や、担体の表面に銅含有化合物を被覆する方法では、導入できる銅成分の濃度が低く、抗菌性等の効果の面でやはり満足なものである。

【0007】本発明者らは、水溶性銅塩とケイ酸アルカリとを特定の条件下で加水分解すると、銅成分を高濃度で含有する非晶質ケイ酸銅が得られ、この非晶質ケイ酸銅は銅イオンの徐放性に優れており、抗菌性等の持続性にも優れていることを見出した。

【0008】即ち、本発明の目的は、銅成分の含有量の大きい非晶質ケイ酸銅、特に銅イオンの徐放性に優れている非晶質ケイ酸銅及びその製法を提供するにある。本発明の他の目的は、高压での水熱処理を必要とすることなく、温和な条件でしかも比較的短時間の内に、非晶質ケイ酸銅を製造しうる方法を提供するにある。本発明の更に他の目的は、効果の持続性に優れた抗菌剤及び防汚塗料を提供するにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、酸化物基準の CuO/SiO_2 で表わすモル組成が0.5乃至2の範囲にあって、BET比表面積が100乃至300 m^2/g で、吸油量が50乃至120 $\text{m}^3/100\text{g}$ であり且つ1規定のアンモニア水による銅イオンの溶出量が全Cu当たり1%以下である非晶質ケイ酸銅が提供される。

【0010】本発明によればまた、 SiO_2 の固形分濃度が0.1乃至6重量%のアルカリケイ酸水溶液に、銅塩の水溶液を、 CuO/SiO_2 モル組成が0.5乃至2の範囲となる量比で、温度20乃至60℃の条件下に且つ反応終了pHが6.8乃至7.5に成るように、攪拌下に注加し、得られる生成物をpH6.5乃至8.5の条件で水洗することを特徴とする非晶質ケイ酸銅の製造方法が提供される。

【0011】本発明の別の態様では、上記非晶質ケイ酸銅を含有して成る抗菌剤が提供される。本発明の更に別の態様では、塗膜形成樹脂成分と上記非晶質ケイ酸銅と

(3)

特開平8-283013

3

を含有して成る防汚塗料が提供される。

【0012】

【作用】本発明によるケイ酸銅は、酸化物基準の CuO/SiO_2 のモル比が0.5乃至2の範囲にあるように銅成分の含有量が高濃度であり、しかも非晶質であることが重要な特徴である。

【0013】 CuO/SiO_2 のモル比が上記範囲内にある公知のケイ酸塩はシャッツカイト、プランヘアイト、ジオプテーズ、クリソコラ（珪孔雀石）等の何れも結晶性の鉱物であるのに対して、本発明によるケイ酸銅は非晶質であり、明らかに相違している。添付図面図1は本発明による非晶質ケイ酸銅（実施例1）のX線（ $\text{Cu-K}\alpha$ ）回折像である。

【0014】本発明の目的物が、非晶質であっても、ケイ酸銅であり、非晶質ケイ酸と水酸化銅（II）との混合物でないことは、赤外吸収スペクトル、アンモニア水抽出及び色相等から確認できる。

【0015】図2は、A. 水酸化銅（II）、B. 本発明による非晶質ケイ酸銅（実施例1）及びC. 非晶質ケイ酸の赤外吸収スペクトル（IR）である。このIR図から、本発明による非晶質ケイ酸銅では、水酸化銅（II）による特有のピーク、例えば波数 692 cm^{-1} のピークが表われていなく、また非晶質ケイ酸の Si-O の伸縮振動に基づく波数 1087 cm^{-1} のピークが波数 1005 乃至 1025 cm^{-1} にシフトしていること、及び非晶質ケイ酸に特有の 804 cm^{-1} のピークが消失していることから、水酸化銅及び非晶質ケイ酸は実質上含有されていなく、これらが化学結合したケイ酸銅を生成していることがわかる。

【0016】また、遊離の銅イオンはアンモニアと反応して錯イオンとなり容易に溶出されるが、本発明の非晶質ケイ酸銅では1規定アンモニア水による銅イオンの溶出量は、全Cu成分の1.5%以下であり、銅イオンがケイ酸と結合していることが確認される。また、この非晶質ケイ酸銅は、青緑色の色相を呈し、銅イオンが結合していることを示している。

【0017】本発明によるケイ酸銅は、非晶質であることに関連して、BET比表面積が $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ と比較的大きく、抗菌作用はケイ酸銅粒子の表面をとおして発現されるものであるから、抗菌作用の点で望ましいものである。また、吸油量は、 50 乃至 $130\text{ ml}/100\text{ g}$ と、上記比表面積に比してやや小さく、樹脂や塗料への配合の点で好適な範囲となっている。

【0018】更に、図3の1規定アンモニア水による溶出曲線に示されるように、このケイ酸銅は銅成分の徐放性を有しており、抗菌作用の持続性にも優れている。尚、 $\text{pH}6\sim8.5$ の範囲での溶解度は Cu イオンとして 1 ppm 以下である。

【0019】本発明の非晶質ケイ酸銅は、水溶性銅塩（II）とケイ酸アルカリとの水性媒体中での複分解によ

4

り製造されるが、この複分解反応は、ケイ酸アルカリ水溶液中に銅塩の水溶液を徐々に注加して行うことが重要である。後述する比較例2に示すとおり、逆に銅塩の水溶液中にケイ酸アルカリを注加したのでは、本発明の非晶質ケイ酸銅を得ることができない。

【0020】この一方注加反応に際し、ケイ酸アルカリ中の SiO_2 濃度は、0.1乃至6重量%の範囲にあるのが適当であり、上記範囲以外の場合には、 CuO/SiO_2 モル比が0.5乃至2のケイ酸銅の収率が低下したり、組成が不均一になったりする傾向がある。反応温度は 20 乃至 60°C の範囲が適当であり、この範囲より低いと複分解が円滑に進行せず、またこの範囲より高いと組成が不均一になる傾向がある。反応終了時の pH が6.8乃至7.5の範囲となるように、注加反応を行うことも重要であり、上記 pH 範囲外では、未反応の銅成分（遊離の銅成分）の割合が増大する傾向がある。反応混合物中には、銅塩のアニオンのアルカリ金属塩が生成しているので、この塩類を水洗除去することが必要になるが、この水洗時の pH も銅成分が遊離するのを防止する上で重要であり、 pH が上記範囲以外では遊離銅成分が増大する。

【0021】

【発明の好適態様】本発明においては、水溶性銅塩（I）であれば何れでも使用できるが、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅等の無機銅塩や、酢酸銅等の有機銅塩が好適である。水溶性銅塩の濃度は3乃至6重量%、特に4乃至35重量%の範囲が適当である。

【0022】ケイ酸アルカリとしては、ケイ酸ナトリウムやケイ酸カリウム等が使用され、特に式

$\text{MO} \cdot n\text{SiO}_2$

式中、Mはアルカリ金属であり、nは2乃至3.5の数、特に2.6乃至3.5の数である。の組成を有するものが使用される。

【0023】ケイ酸アルカリ溶液中への水溶性銅塩の注加反応は、前述した条件下に行われるが、この銅塩の注加は全体が均一に維持されるように、十分な攪拌下に且つ全反応時間の約 $1/2$ 乃至 $1/8$ で注加が終了するように行うのがよい。注加終了後、反応混合物を前記温度範囲内に維持して0.5乃至10時間程度熟成を行うのがよい。

【0024】反応終了後生成物を濾過し、水洗し、乾燥し、必要により粉砕し、分級して製品とする。水洗は前述した条件で行うべきであるが、水洗時の温度も反応温度と同じ温度であるのが好ましく、洗液の電気抵抗が $10,000\sim 200,000\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上となるように水洗を行うのがよい。乾燥は、ケイ酸銅の分解が生じるような高温での乾燥は避けるべきであり、一般に 100 乃至 150°C での乾燥が適当である。

【0025】本発明による非晶質ケイ酸銅は、図4の走査型電子顕微鏡写真に示すとおり、不定形の粒子である

(4)

特開平8-283013

5

が、その粒径は一般に体積基準メジアン径で、0.2乃至10 μ m、特に0.2乃至5 μ mの範囲にあるのがよい。この非晶質ケイ酸銅は、嵩密度が0.5乃至0.8g/mlで、25℃での5%水性懸濁液としたときのpHが6乃至8.5の範囲にある。この非晶質ケイ酸銅は、粒子特性、顔料特性、分散性、表面特性等を向上させるために、種々の無機材料、有機材料等を用いて改質処理することができる。

【0026】無機材料として、例えばエアロジル、コロイダルシリカ等の微細非晶質シリカ、微細アルミナ、微細チタニア、炭酸カルシウム等の少なくとも1種をまぶし（外添）により配合して、その流動性、分散性を向上させることができる。その配合量は0.01乃至10重量%の範囲がよい。

【0027】また、有機材料として、高級脂肪酸、金属石ケン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、各種ワックス類、界面活性剤をコーティングして、樹脂塗料中への分散性を改善することができる。その量は、改質の程度或いは用途によっても相違するが、0.001乃至5重量%の範囲が適当である。

【0028】本発明の非晶質ケイ酸銅は、紙、木材、各種微細作製品、各種コーティング、プラスチック製品等に塗布、含浸、配合等の手段で含有せしめて、抗菌性製品の製造に利用できる。また、この非晶質ケイ酸銅は、各種塗料、例えば塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-イソブチルエーテル共重合樹脂、塩化ゴム樹脂、塩素化ポリエチ*

6

*レン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、石油系樹脂、ロジエステル系樹脂、トリブチル錫含有アクリル共重合樹脂、シリコンゴム、等に配合して防汚塗料として用いることができる。このような用途に、本発明の非晶質ケイ酸銅は、5乃至60重量%、特に10乃至30重量%の量で用いるのがよい。

【0029】

【実施例】本発明を次の例で説明する。尚、非晶質ケイ酸銅の粉末物性の測定と、評価試験は次の方法によった。

(1) X線解析

理学電機(株)製RAD-IBシステムを用いてCu-K α にて測定した。

(2) 色相

目視によった。

(3) 比表面積

湯浅アイオニクス(株)製QUANTA SORBを用いてBET比表面積を測定した。

20 (4) 吸油量

JIS K-5101に準拠した。

(5) かき密度(石山式比容筒試験方法によった。)

試験2.5gを20ml目盛り付き試験管に秤取り、石山化学機械製作所製比容筒試験器にて、20分落下衝撃を行った後、容積を0.1mlまで読みとり、次式によりかき密度を算出した。

試験の重量(g)

かき密度(g/ml) =

落下衝撃後の容積(ml)

(6) pH

試験5gを200mlビーカーに秤取り、イオン交換水100mlに加え25℃で10分間攪拌2時間放置後濾別し、濾液のpHをpHメーターで測定した。

(7) メジアン径

コールター(社)製LS130型機を用いて、レーザー粒度分布測定法によった。

(8) Cu溶解度

前記(7)の濾液を、原子吸光法にてCuを測定した。

(9) 抗菌テスト

厚生省指定検査機関の新潟県環境衛生研究所で食品衛生検査指針微生物検査法により評価した。

【0030】【実施例1】ケイ酸ソーダ3号品(北越化学工業(株)製)42gと、試験の水酸化ナトリウム29.5gと、イオン交換水500mlを秤取り、1lのビーカーに入れ攪拌しながら30℃に保ち、別の1lのビーカーに試験硫酸銅3水和物97gをイオン交換水250mlに加えて溶解させ、前記ケイ酸ソーダに1時間かけて滴下し、30℃に保ったまま4時間攪拌を続けて熟成させ、青緑色の生成物を得た。得られたスラリーの吸引濾過した。濾液のpHは7.1。Cuは0.15p

30 pmであった。次に30℃のイオン交換水1lを加え生成物の洗浄を行った。この洗浄操作を6回行った。洗浄液の比抵抗は20100 Ω cm、pHは7.1~8.2。Cuは0.02~0.4ppmであった。洗浄終了ケーキを110℃恒温乾燥機にて乾燥させ、小型サンプルミルで粉砕し、メジアン径3.0 μ mの青緑色粉末を得た。

【0031】【実施例2】ケイ酸ソーダ3号品(北越化学工業(株)製)52gと試験水酸化ナトリウム15.2gと、イオン交換水600mlを秤取り、1lのビーカーに入れ攪拌しながら50℃に保ち、別の1lのビーカーに試験硫酸銅5水和物62.4gをイオン交換水300mlに加えて、溶解させ、前記ケイ酸ソーダに2時間かけて滴下し、20℃に保ったまま5時間攪拌を続けて熟成させ、青緑色の生成物を得た。得られたスラリーを吸引濾過した。濾液のpHは6.9。Cuは0.2ppmであった。次に50℃のイオン交換水を1l加え、生成物の洗浄を行った。この洗浄操作を7回繰り返した。洗浄液の比抵抗は23300 Ω cm、pHは7.5。Cuは0.2~0.5ppmであった。洗浄終了ケーキを120℃恒温乾燥機にて乾燥させ、小型サンプル

(5)

特開平8-283013

7

ミルで粉砕し、メジアン径3.5 μm の青緑色粉末を得た。

【0032】〔実施例3〕試薬ケイ酸カリウム溶液76gと試薬水酸化カリウム7.3gとイオン交換水400mlを秤取り1lのビーカーに入れ、攪拌しながら20℃に保ち、別の1lのビーカーに試薬酢酸銅1水和物25gをイオン交換水550mlに加えて溶解させ、前記ケイ酸カリウム溶液に2時間かけて滴下し、20℃に保ったまま、5時間攪拌を続けて熟成させ、青色の生成物を得た。得られたスラリーを吸引濾過した。濾液のpHは7.4、Cuは0.2ppmであった。次に20℃のイオン交換水を1lを加え生成物の洗浄を行った。この洗浄操作を6回繰り返した。濾液の比抵抗は21000 Ωcm 、pHは8.4、Cuは0.5ppmであった。洗浄終了ケーキを110℃恒温乾燥機にて乾燥させ、小型サンプルミルで粉砕し、メジアン径2.5 μm の青色の粉末を得た。

【0033】〔実施例4〕ケイ酸ソーダ3号品（北越化学工業（株）製）52gと試薬水酸化ナトリウム24gを秤取り、1lのビーカーに入れイオン交換水を加え500mlとし、攪拌溶解し保つ、又試薬硫酸銅5水和物94gを1lのビーカーに秤取り、イオン交換水を加えて500mlとし攪拌溶解し保つ。これらとは別に2lビーカーにイオン交換水800ml秤取り、攪拌下60℃に保つ。これに前記ケイ酸ソーダ溶液と硫酸銅溶液を等量ずつ3時間かけて滴下し60℃に保ったまま3時間攪拌熟成し青緑色の生成物を得た。得られたスラリー*

8

*を吸引濾過した。濾液のpHは7.1、Cuは0.1ppmであった。次に60℃のイオン交換水1lを加え生成物の洗浄を行った。この洗浄操作を7回繰り返し行った。濾液の比抵抗は25000 Ωcm 、pHは7.

6、Cuは0.2ppmであった。洗浄ケーキを130℃恒温乾燥機にて乾燥させ、小型サンプルで粉砕し、メジアン径3.1 μm の青緑色の粉末を得た。

【0034】〔比較例1〕実施例1を80℃にて滴下反応させ、以下同様の操作を行った。黒緑色の粉末を得た。

【0035】〔比較例2〕実施例2を硫酸銅溶液にケイ酸ソーダ溶液を滴下反応させた以外、同様の操作を行った。灰緑色の粉末を得た。

【0036】〔比較例3〕ケイ酸ソーダ3号品（北越化学工業（株）製）4.2gと試薬水酸化ナトリウム38gとイオン交換水500mlを秤取り、1lのビーカーに入れ攪拌下30℃に保つ。別のビーカーに試薬硫酸銅3水和物120gをイオン交換水300mlに溶解させ、前記ケイ酸ソーダ溶液に1.5時間かけて滴下し、30℃に保ったまま2時間攪拌下熟成させ、灰緑色の生成物を得た。得られたスラリーを吸引濾過した。濾液のpHは7.5、Cuは0.4ppmであった。以下実施例1と同様の操作を行い黒緑色の粉末を得た。

【0037】粉末物性を表1に抗菌試験の結果を表2に示す。

【0038】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
X線解析	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	酸化物	層状化合物	水酸化銅粉末
色相	青緑色	青緑色	青色	青緑色	黒緑色	灰緑色	黒緑色
比表面積 (m^2/g)	198	205	236	258	107	209	131
吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	94	98	107	125	58	73	65
かさ密度 (g/ml)	0.72	0.66	0.59	0.52	0.78	0.69	0.81
メジアン径 (μm)	8.0	8.5	2.5	3.1	5.7	10.2	7.9
pH (25℃)	8.4	7.6	8.2	7.5	8.0	10.1	7.9
Cu溶解度 (ppm)	0.2	0.2	0.8	0.1	4.5	8.0	1.7

(6)

特開平8-283013

9

10

【0039】

* * 【表2】

検体名	test-1		test-2	
	一般細菌 (個)	大腸菌群 (個)	一般細菌 (個)	大腸菌群 (個)
Blank	230	220	230	220
実施例1	0	0	9	13
実施例2	0	0	21	19
実施例3	0	0	200	21
実施例4	0	0	130	46

Test-1: 滅菌生理食塩水9mlに各検体1gを入れて10倍液とし、これから50倍液を作り、0.5mlを使用した。

Test-2: 滅菌生理食塩水9mlに各検体1gを入れて10倍液とし、これから150倍液を作り、0.5mlを使用した。

【0040】【実施例5】長袖性アルキド樹脂塗料100部に、実施例1で得られた本発明の非晶質ケイ酸銅粉末30部の割合で配合し、デイスパーで20分分散した。粘度はシンナーを加えて調整し、防汚塗料を得た。厚さ2mm、面積1m²の正方形の鉄板に上記の通り調製した防汚塗料を、表裏に塗布し、乾固した後更に塗布し、2回塗りした。この防汚塗料塗布板を海岸より水深約2mの処に立て、海水中に6カ月間浸漬して、船舶の※

※ 運航条件を想定し、1カ月毎に生物の付着状態を観察した。鉄板全面積に対する生物の占有面積(%)によって性能を評価した。Blankとしてケイ酸銅を配合しない塗料を前記と同じ条件で塗布した鉄板を並べて立てた。結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

	Blank (%)	実施例5 (%)
1カ月後	0	0
2カ月後	10	0
3カ月後	20	0
4カ月後	40	0
5カ月後	70	10
6カ月後	100	10

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリケイ酸水溶液に、硝酸銅等の銅塩水溶液を、CuO/SiO₂モル組成が0.5乃至2の範囲となるように、60℃以下の条件下に注加することにより、新規な特性を有する非晶質ケイ酸銅が得られる。この非晶質ケイ酸銅は、BET比表面積が100乃至300m²/gと比較的大きく、吸油量が50乃至130ml/100gであり、比較的に顔料性に優れた粉体であり、銅イオンの溶解度は低く環境基準を十分に満足し、しかもCuイオンが水性媒体系で徐々に放出されるため、Cuイオンの作用を利用し

て、安価な抗菌剤や防汚塗料に有効に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非晶質ケイ酸銅(実施例1)のX線(Cu-Kα)回折像である。

【図2】図中のA、B、Cはそれぞれ水酸化銅(II)、本発明による非晶質ケイ酸銅(実施例1)及び非晶質ケイ酸の赤外線吸収スペクトル(IR)曲線である。

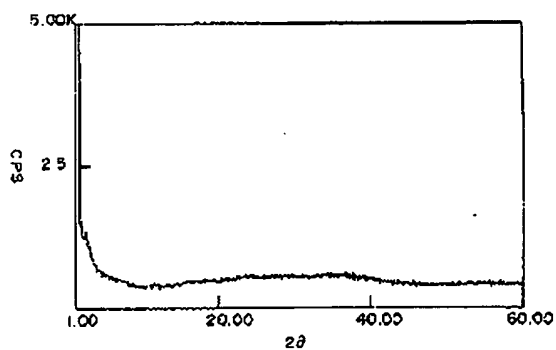
【図3】各種ケイ酸銅粉末の1規定アンモニア水によるCu溶出曲線である。

【図4】本発明の非晶質ケイ酸銅粉末(実施例1)の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

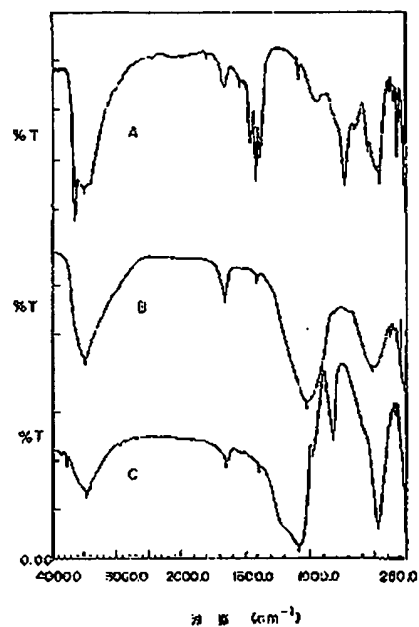
(7)

特開平8-283013

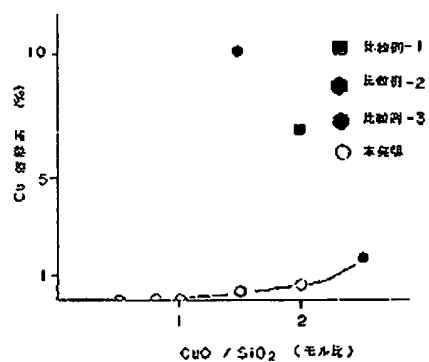
【図1】



【図2】



【図3】

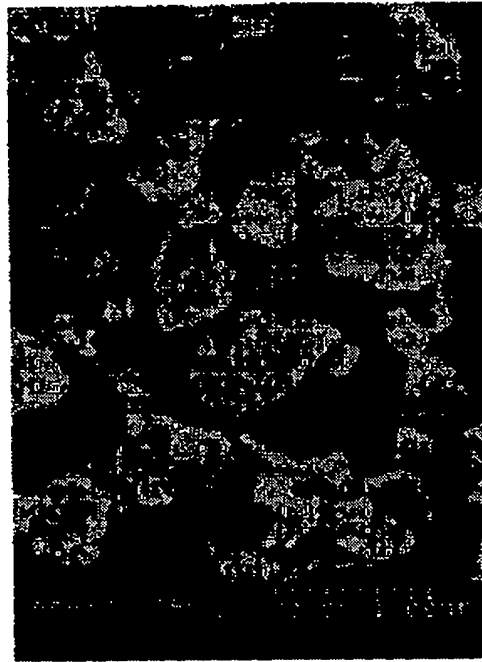


(8)

特開平8-283013

【図4】

国産化用写真



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.